

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-152402

(43)Date of publication of application : 08.06.1999

(51)Int.Cl.

C08L 67/02
C08K 3/00
C08K 5/523
C08K 7/02

(21)Application number : 10-268658

(71)Applicant : E I DU PONT DE NEMOURS & CO

(22)Date of filing : 22.09.1998

(72)Inventor : PENN ROBERT EARL

(30)Priority

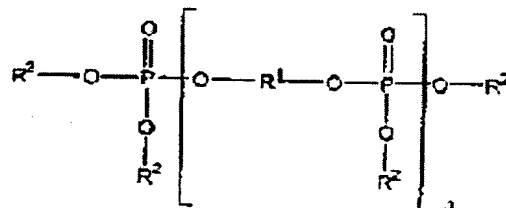
Priority number : 97 935334 Priority date : 22.09.1997 Priority country : US

(54) FLAME-RETARDANT POLYBUTYLENE TEREPHTHALATE COMPOSITION AND METHOD FOR MAKING POLYBUTYLENE TEREPHTHALATE COMPOSITION FLAME-RETARDANT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition having a relatively low melt viscosity for excellent melt processability and improved physical characteristics while possessing excellent flame-retardance, by making the composition include a reinforcing component and a specific polymer component containing melamine pyrophosphate, etc.

SOLUTION: This composition is made to include (A) a reinforcing component (e.g. glass fiber or the like) and (B) a polymer component composed of (i) about 65-45 wt.% of a poly(butylene terephthalate and (ii) about 35-55 wt.% of a mixed flame-retardant essentially consisting of about 5-25 wt.% of an aromatic phosphate oligomer of the formula [R1 is an arylene part; R2 is a (substituted) aryl; (n) is 1-5] (e.g. resorcinol bisdiphenyl phosphate or the like) and about 95-75 wt.% of melamine pyrophosphate in the ratio of about 5-45 wt.% of the component A and about 95-55 wt.% of the component B based on the total of the components A and B.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision]

Searching PAJ

2/2 ページ

of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

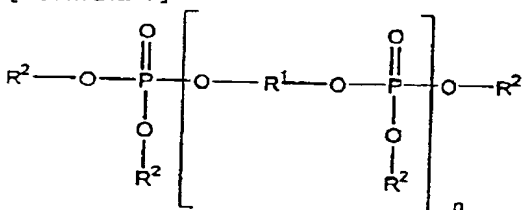
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim (s)]

[Claim 1] a flameproofing polyester constituent — it is — (a) reinforcement component — [(a)+ (b) —] — receiving — about 5 % of the weight — about 45 % of the weight — (b) — a polymer component — [(a)+ (b) —] — receiving — about 95 % of the weight — about 55 % of the weight — containing — said polymer component (b) — (i) Pori (butylene terephthalate) — about 65 % of the weight — about 45 % of the weight and (ii) — about 5 % of the weight — about 25% of the weight of a general formula (I)

[Formula 1]



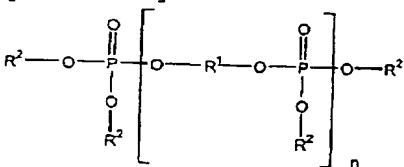
(I)

[— the inside of a formula, and R1 — an arylene part — it is — every — R2 is aryl or permutation aryl independently, and n is the integer of 1–5.] The flameproofing polyester constituent characterized by containing about 35 % of the weight — about 55 % of the weight for the mixed flame retarder which consists of ***** and about 95 % of the weight — about 75% of the weight of melamine pyrophosphate intrinsically to said polymer component.

[Claim 2] said R1 m-phenylene — it is — said every — R2 Flameproofing polyester constituent according to claim 1 characterized by being phenyl and n being 1.

[Claim 3] the approach for carrying out flameproofing of the Pori (butylene terephthalate) polymer constituent — it is — said polymer constituent — (a) reinforcement component — [(a)+ (b) —] — receiving — about 5 % of the weight — about 45 % of the weight — (b) — a polymer component — [(a)+ (b) —] — receiving — about 95 % of the weight — about 55 % of the weight — containing — becoming — said polymer component — about 65 % of the weight — about 45% of the weight of Pori (butylene terephthalate) — containing — **** — and said approach — about 5 % of the weight — about 25% of the weight of a general formula (I)

[Formula 2]



(I)

[— the inside of a formula, and R1 — an arylene part — it is — every — R2 is aryl or permutation aryl independently, and n is the integer of 1–5.] Mixed flame retarder which consists of ***** and about 95 % of the weight — about 75% of the weight of melamine pyrophosphate intrinsically Approach characterized by including the process which mixes with about 35 % of the weight — about 55 % of the weight in said Pori (butylene terephthalate).

[Claim 4] said R1 m-phenylene — it is — said every — R2 Approach according to claim 3 characterized by being phenyl and n being 1.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the activity of the melamine pyrophosphate combined with the aromatic phosphate oligomer in manufacture of a consolidation flame-retarder polyester constituent at the detail further about the improved flameproofing (flame retarded) Pori (butylene terephthalate) constituent.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although thermoplastics is useful in many applications, one fault is that there is an inclination which will burn if some in them are put to flame, or carries out a drip (drip). *****—proof of a polymer constituent is UL-94 of various trials (Underwriter's Laboratories), for example, Underwriters Laboratories. It can measure by trial. Although the resistance over combustion and dripping can improve by adding the matter which acts as a flame retarder in many cases, these matter may cause other problems as the result. For example, if a halogen content flame retarder is put to an elevated temperature, it may emit ****, and a specific flame retarder (flame retardant of choice) can have an adverse effect on the processing and/or the physical characteristic of the blended polymer constituent which are performed by following. In Pori (butylene terephthalate) (namely, PBT), a new non-halogen content flame-retarder system is needed.

[0003] Europe patent application 491,986th a number — and — said — the 685,518th Aromatic series phosphate oligomer like resorcinol screw-diphenyl phosphate (RDP) has been used by various concentration as a flame retarder in polymer constituents, such as PBT, respectively as indicated by the number.

[0004] U.S. Pat. No. 4,278,591 — and — said — the 5,618,865th Although melamine pyrophosphate (MPP) also carries out flameproofing of the polymers, such as PBT, the useful thing is known as indicated by the number. However, in a consolidation polyester constituent, the fire-resistant property improved by using MPP combining aromatic phosphate oligomer is brought about, and these properties are not clear from available announcement reference.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Like a Prior art, when sufficient MPP to carry out flameproofing of the polyester constituent in the polyester constituent which contains only MPP as a flame retarder is added, there is an inclination for the polyester constituent which has high melt viscosity and low **** elongation to be obtained. On the other hand, when sufficient aromatic series phosphate oligomer to carry out flameproofing of the polyester constituent in the polyester constituent which contains only aromatic phosphate oligomer as a flame retarder is added, there is an inclination for the polyester constituent which produces superfluous dripping to be obtained.

[0006] Then, the comparatively low melt viscosity for good melting workability and the polyester constituent which has a good physical characteristic are offered, having the improved fire retardancy. Moreover, the manufacture approach of this polyester constituent is offered.

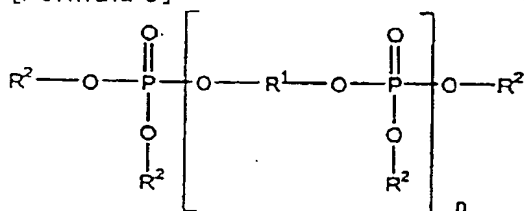
[0007]

[Means for Solving the Problem] This invention is made in order to solve the above-mentioned technical problem, melamine pyrophosphate is used for it combining liquefied aromatic series phosphate oligomer (for example, resorcinol screw-diphenyl phosphate), and it is in discovery that the improved fire retardancy can be given, without spoiling the mechanical property of this constituent to the thermoplastic polymer constituent containing PBT, especially a consolidation PBT constituent in the case of an activity.

[0008] this invention — a flameproofing polyester constituent — it is — (a) reinforcement component — [(a)+(b) —] — receiving — about 5 % of the weight — about 45 % of the weight — (b) — a polymer component — [(a)+(b) —] — receiving — about 95 % of the weight — about 55 % of the weight — containing — **** — this polymer component (b) — (i) Pori (butylene terephthalate) — about 65 % of the weight — about 45 % of the weight and (ii) — about 5 % of the weight — about 25% of the weight of a general formula (I)

[0009]

[Formula 3]



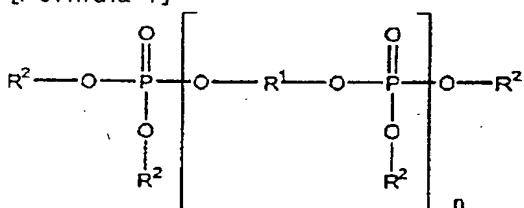
(I)

[0010] [— the inside of a formula, and R1 — an arylene part — it is — every — R2 is aryl or permutation aryl independently, and n is the integer of 1–5.] It is the above-mentioned flameproofing constituent characterized by containing about 35 % of the weight — about 55 % of the weight for the mixed flame retarder which consists of ***** and about 95 % of the weight — about 75% of the weight of melamine pyrophosphate intrinsically to this polymer component.

[0011] According to another embodiment, this invention is an approach for carrying out flameproofing of the Pori (butylene terephthalate) polymer constituent. this polymer constituent — (a) reinforcement component — [(a)+(b) —] — receiving — about 5 % of the weight — about 45 % of the weight — (b) — a polymer component — [(a)+(b) —] — receiving — about 95 % of the weight — about 55 % of the weight — containing — becoming — this polymer component — about 65 % of the weight — about 45% of the weight of Pori (butylene terephthalate) — containing — **** — and this approach — about 5 % of the weight — about 25% of the weight of a general formula (I)

[0012]

[Formula 4]



(I)

[0013] [— the inside of a formula, and R1 — an arylene part — it is — every — R2 is aryl or permutation aryl independently, and n is the integer of 1–5.] Mixed flame retarder which consists of ***** and about 95 % of the weight — about 75% of the weight of melamine pyrophosphate intrinsically It is the above-mentioned approach characterized by including the process which mixes with about 35 % of the weight — about 55 % of the weight in this Pori (butylene terephthalate).

[0014] In the desirable embodiment of this invention, the above-mentioned reinforcement component (reinforcing component) is chosen from a glass fiber and carbon black, it is a glass fiber especially preferably, and the above-mentioned aromatic phosphate oligomer is resorcinol screw-diphenyl phosphate, and above-mentioned Pori (butylene terephthalate) is a homopolymer.

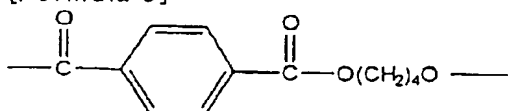
[0015]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained more to a detail.

[0016] Pori (butylene terephthalate) used in this description, and PBT — the vocabulary — repeat unit (II):

[0017]

[Formula 5]



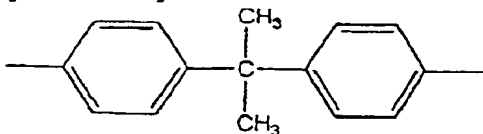
(II)

[0018] The polymer which **** is meant, and although this can contain other polyester repeat units to a maximum of ten-mol %, it repeats (II) preferably and contains it as a unit. That is, they are the known homopolymer of this repeat unit (II), or the copolymer of this repeat unit (II) and the monomer of common use.

[0019] The aromatic phosphate oligomer (I) used in this description contains an arylene part. the radical of the bivalence which an arylene part (R1) thing [as opposed to the carbon atom an aromatic series ring in the free valence], and may be permuted by other radicals — meaning — p-phenylene and m-phenylene — and

[0020]

[Formula 6]



(III)

[0021] *****. desirable R1 m-phenylene — and (III) — it is — m-phenylene is still more desirable. In (I), it is desirable that it is $n=1$, and many of phosphate (I) is actually understood that n is the mixture of 1-5 in this case. The case where it is $n=1$ means preferably that it is [of (I)] $n=1$ in 60 % of the weight or more about 50% of the weight or more. In useful grade of RDP, 5 or less % of the weight of triphenyl phosphate may be contained. In order to obtain the best result, a mixed flame retarder contains about 10 % of the weight — about 20% of the weight of (I).

[0022] Aryl means the radical of the monovalence whose free valence is a thing to the carbon atom of an aromatic series ring. This aryl group may contain condensation or one or more aromatic series rings which may be connected by covalent bond like [in the case of a biphenyl]. All R2 It is desirable that it is phenyl.

Permutation aryl means the aryl group which may be permuted by one or more substituents (for example, alkyl). every — R2 It is desirable that it is also aryl (unsubstituted). In the desirable embodiment of this invention, aromatic phosphate oligomer is resorcinol screw-diphenyl phosphate.

[0023] the case where it is used in this description — a melamine — pyrophosphate (namely, MPP) — the vocabulary — nominal formula (C3 H6 N6) two H4P2O7 The compound defined is meant. The grade of marketing of MPP has Lynn pair nitrogen of a different ratio, or may contain a substantial impurity from a viewpoint that other Lynn content anions exist. Too, it has the formula of corresponding MPP or it is still meant that all the matter marketed as an MPP is contained within the limits of this invention. It turned out that it may have the validity that some available grade of MPP differs as a flame retarder in the constituent of this invention from different supply origin. In the minimal effective dose of MPP of the specific grade for bringing about the result satisfied by this invention, it is easily measurable by the following technique similar to technique given in an example. The point that it may have the validity that MPPs from different supply origin differ in proportion of the component contained the density range of the mixed flame retarder and in it is taken into consideration. In order to obtain the best result, MPP chosen as an activity should consider as the gestalt comparatively pulverized for the dispersible nature in the inside of PBT.

[0024] As for the mixed flame-retarder mixture, it is desirable that they are about 40 of a component (b) — 50 % of the weight of abbreviation.

[0025] a reinforcement component — typical — a glass fiber, a glass flake, a bulb, carbon fiber, carbon black, clay, a mica, talc, and TiO2 etc. — from — it is chosen out of the becoming group. That the best result is attained about the physical characteristic of the request for a moldability and an activity is the case where a reinforcement component is the glass fiber of 10 — 30% of the weight of concentration to the weight of [+ (b)]. [(a)]

[0026] The physical characteristic of a polymer constituent is determined by the concentration of a reinforcement component, and this concentration can be preferably made into the range of about 10 — 30 % of the weight of abbreviation about 5 — 45 % of the weight of abbreviation to the weight of [+ (b)]. [(a)] A little (for example, less than 5% of the weight of a constituent total amount) of other matter, for example, an antioxidant, a reinforcement (tougheners), lubricant, etc. can usually exist in this constituent. As a reinforcing agent (reinforcing agent), some items (items) like carbon black may sometimes be used for other functions (for example, the object of coloring). Typically, a reinforcing agent or a reinforcement component exists in this constituent in at least 5% of the weight of a constituent total amount.

[0027] The flameproofing constituent with which the publication on these descriptions has been improved is manufactured simple by carrying out melting mixing of the PBT component with other components with the plasticity resin mixing equipment (for example, one shaft, a twin screw extruder, or a kneading machine) of common use. In order to acquire a physical characteristic without variation, it is common knowledge in a polymer blending technique that uniform distribution of the above-mentioned component in the inside of a polymer component is important. It is selectively considered by the validity of a flame retarder for the

homogeneity of distribution of this flame retarder in the inside of the last constituent to do effect. Therefore, the mixed equipment to be used may affect the fire-resistant grade (rating) of components fabricated from this constituent. Therefore, a twin screw extruder brings about such a result good [it is more desirable than a 1 shaft screw extruder, and] by the improved mixed ability that it is a bigger twin screw extruder.

[0028] However, "processing (working)" and heating of the polymer within mixed equipment and other components must not be the severe thing which causes one or more superfluous heating and decomposition of the ingredient to mix. In order to obtain the best result, about 305 degrees C or less of melting temperature of the constituent extruded from mixed equipment should be preferably made less than about 295 degrees C. The reason is that the decomposition which a component (especially MPP) does not have may arise at an elevated temperature.

[0029] Selection of the amount of the various components in this new constituent is performed so that it may also have the fire retardancy which has a fairly good physical characteristic (for example, tensile strength and **** elongation) in components (parts) or a configuration with this useful constituent processible, and was further excellent in it easily. The constituent which contains only MPP as a flame retarder adds sufficient MPP, and is this constituent UL-94 in for example, 0.79mm (1/32 inch) thickness It sets to a trial and is V-0. When it is made altitude at burning resistance so that a grade can be attained, there is an inclination to have very high melt viscosity and low **** elongation. Specific components like the components which have a thin cross section, for example are no longer fabricated in high melt viscosity. It is V-0 at the comparatively thin thickness of the range of 0.79mm. It is very difficult to attain to have a grade in many cases. Therefore, a flameproofing constituent sets in thickness of 0.79mm, and it is UL-94. V-0 in a trial It is serious to have a grade.

[0030] Although the real mass which attains usually good burning resistance is needed when aromatic series phosphate oligomer like (I) is used as an independent flame retarder in a polyester constituent, when it is mixed with these amounts by this constituent, it is usually UL-94 because of superfluous dripping. It sets to a trial and is V-0. It will not be evaluated by the grade. Generally the constituent containing (I) of a large quantity has low maximum service temperature and low tensile strength further again in many cases.

[0031] However, the thermoplastic constituent which has balance good for the commercial object of melt viscosity, burning resistance, and a final physical characteristic arises with MPP in the inside of the restoration PBT constituent by this invention, and the selected combination with (I). These constituents are useful as molding resin for an electrical part or autoparts. The comparison examples A, B, and C prove the effect of the too high concentration of MPP, and, on the other hand, the comparison example D proves the effect of the too high concentration of (I). The example and the comparison example have also proved the effect of the total level of the flame retarder which exists in this constituent.

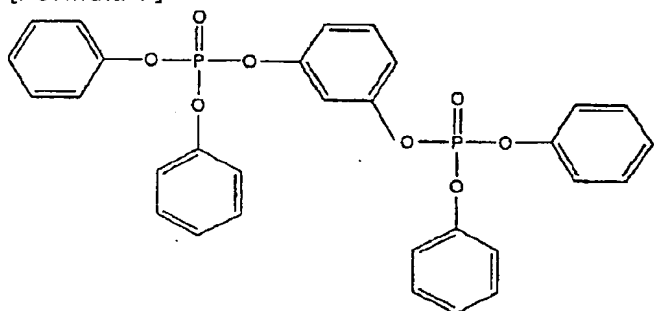
[0032] In the example, melt viscosity was measured in 250 degrees C and the 1000/second of shear rates using Kayness Model 8052 viscometer (Kayness Corp., Morgantown, and PA). Tensile strength and elongation are A STM. By the approach of D638, it measured using 0.32cm (1/8 inch) sample thickness. UL-94 It sets in the thickness shown and a trial is standard UL-94 of Underwriters Laboratories. It carried out according to the vertical firing trial.

[0033] The sample for a trial was prepared by injection molding a pellet (what was cut from the strand-like extrusion object; each example being shown the conditions of mixing and extrusion) on suitable components using the barrel temperature profile of 260 degrees C (all fields), and the molding temperature of 100 degrees C with a 6 uncia (0.17kg) Van Dorn (Cleveland and OH) injection molding machine.

[0034] In the example, RDP is FYROLFLEX which came to hand from AKZO Nobel Chemicals, Inc., Dobbs Ferry, and NY (trademark), and had the nominal formula (IV).

[0035]

[Formula 7]



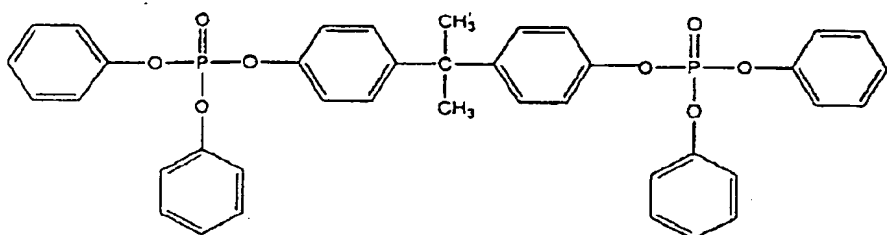
(IV)

[0036] the bisphenol A screw-diphenyl phosphate (BDP) which is another example of the aromatic phosphate

oligomer contained in the range of this invention — again — AKZO Nobel Chemicals, Inc., Dobbs Ferry, and NY from — it could obtain and had the chemical formula (V).

[0037]

[Formula 8]



(V)

[0038] The supply origin of MPP was as follows.

[0039] The comparison examples A and B and example 1-4 MEL-BAN 1100 (trademark), Matrixchem, Inc., Bondville, and VT.

[0040] The comparison examples C and D, an example 5 and 7 Aerogard (trademark) MPP, CYTEC Industries, Inc., West Patterson, and NJ.

[0041] Example 6: Albi (trademark) MPP, Stanchem, Inc., East Berlin, and CT.

[0042]

[Example] In examples 1-5, the example of all comparison example A-D, and the comparison example, the last constituent contained 20% of the weight of the chopped glass fiber (the product made from PPG Industries, Pittsburgh, PA).

[0043] It mixed with the 1 shaft screw mold Sterling extruder with a diameter of 5.1cm (2 inches), and the constituent of examples 1-4 and the comparison examples A and B supplied all the components together from the back of this extruder. The screw was operated at the barrel temperature of 260 degrees C (all fields) in 60rpm. Melting temperature of the constituent extruded from an extruder was made into the range of 284 degrees C - 290 degrees C.

[0044] The constituent of an example 5 and the comparison examples C and D is 40mm Werner & Pfleiderer which has the configuration of a 2 shaft simultaneous revolution mold (co-rotating) screw. It mixed. This screw was operated by 300rpm and the temperature profile of a barrel could be 260 degrees C (all fields). Melting temperature of the constituent extruded from an extruder was made into the range of 281 degrees C - 312 degrees C. The ingredient was supplied to this extruder as follows. That is, PBT is back and the chopped glass fiber and MPP injected after a melting field and RDP by the direct anterior part of a die.

[0045] The property of the manufactured constituent is shown in tables 1 and 2. % of MPP and % of RDP show the amount to the weight of the manufactured whole constituent. UL-94 It is shown as the total burning time (second) of five rods, and a result is UL-94 behind that. A grade is shown.

[0046]

[A table 1]

実施例番号	A	B	1	2	3	4
MPPの%	37	42	40	37	34	29
RDPの%	—	—	2	5	5	5
粘度、250℃ (Pa. s)	534	662	462	402	341	310
引張強度 (MPa)	76.5	71.7	76.5	78.6	86.9	93.1
伸び (%)	1.22	0.94	1.29	1.81	2.27	2.67
UL-94 1/16 インチ	148、—	10、v-0	3、v-0	3、v-0	15、v-0	170、—
UL-94 1/32 インチ	—	49、v-2	39、v-2	15、v-0	60、—	—

[0047]

[A table 2]

実施例番号	C		D
M P P の%	38.0	31.3	28.0
R D P の%	—	6.7	10.0
粘度、250℃ (Pa.s)	384	217	161
引張強度 (MPa)	107	93.1	79.3
伸び (%)	1.82	2.61	3.05
UL-94 1/16 インチ	15、V-0	14、V-0	11、V-0
UL-94 1/32 インチ	44、V-1	24、V-0	78、V-2 ^a

^a発炎ドリップのため、失敗。

[0048] BDP was used for an example 6 and seven examples 6 instead of RDP, and they performed it like the example 5 except having carried out like presentation of the amount of MPP and BDP. Melting temperature was 300 degrees C. A detail is shown in a table 3. % of BDP shows the amount to the weight of the manufactured whole constituent.

[0049] The example 7 was performed like the example 5 except having made melting temperature into 306 degrees C, using 30 mm Werner and Pfleiderer twin screw extruder. 0.8 more (constituent total amount)% of the weight of carbon black was also made to exist in this constituent. A detail is shown in a table 3.

[0050]

[A table 3]

実施例番号	6	7
M P P の%	33.0	33.0
R D P の%	—	7.0
B D P の%	7.0	—
粘度、250℃ (Pa.s)	259	—
引張強度 (MPa)	88.2	78.6
伸び (%)	2.5	2.1
UL94 1/16 インチ	12、V-0	2、V-0
UL94 1/32 インチ	32、V-0	5、V-0

[0051]

[Effect of the Invention] The Pori (butylene terephthalate) constituent which has the degree of good ***** and the good final physical characteristic (for example, tensile strength and **** elongation) for further easy-workability is obtained having the fire retardancy which has been improved and was excellent with this invention by using the mixed flame retarder in the specific rate of MPP and the aromatic phosphate oligomer of a formula (I) so that **** may show.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-152402

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月8日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 L 67/02

C 0 8 L 67/02

C 0 8 K 3/00

C 0 8 K 3/00

5/523

5/523

7/02

7/02

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-268658

(22) 出願日 平成10年(1998) 9月22日

(31) 優先権主張番号 08/935, 334

(32) 優先日 1997年9月22日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 390023674

イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・
アンド・カンパニー

E. I. DU PONT DE NEMO
URS AND COMPANY

アメリカ合衆国、デラウェア州、ウィルミ
ントン、マーケット・ストリート 1007

(72) 発明者 ロバート アール ペン

アメリカ合衆国 19807 デラウェア州
ウィルミントン プリンストン ロード
703

(74) 代理人 弁理士 谷 義一 (外3名)

(54) 【発明の名称】 難燃化ポリブチレンテレフタレート組成物およびポリブチレンテレフタレート組成物を難燃化する方法

(57) 【要約】

【課題】 改善された耐燃性、良好な熔融加工性のため
の比較的低い熔融粘度、および良好な物理的特性（特
に、引張強度および引張伸び）を示す難燃化ポリ（ブチ
レンテレフタレート）組成物の提供。

【解決手段】 本発明の難燃化ポリ（ブチレンテレフタ
レート）は、ポリ（ブチレンテレフタレート）と、補強
成分と、メラミンピロホスフェートおよび芳香族ホスフ
ェート・オリゴマーを選択した割合で含有する混合難燃
剤とを含む熱可塑性成形用組成物である。

【特許請求の範囲】

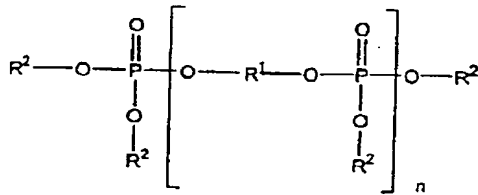
【請求項 1】 難燃化ポリエステル組成物であって、

(a) 補強成分を [(a) + (b)] に対して約 5 重量%～約 4 5 重量%と、

(b) ポリマー成分を [(a) + (b)] に対して約 9 5 重量%～約 5 5 重量%とを含有し、前記ポリマー成分 (b) が、

(i) ポリ (ブチレンテレフタレート) を約 6 5 重量%～約 4 5 重量%、および (ii) 約 5 重量%～約 2 5 重量%の一般式 (I)

【化 1】



(I)

【式中、R¹ はアリーレン部分であり、各 R² は独立してアリールまたは置換アリールであり、n は 1～5 の整数である。】の芳香族ホスフェート・オリゴマーと、約 9 5 重量%～約 7 5 重量%のメラミンピロホスフェートとから本質的に成る混合難燃剤を前記ポリマー成分に対して約 3 5 重量%～約 5 5 重量%、を含有することを特徴とする難燃化ポリエステル組成物。

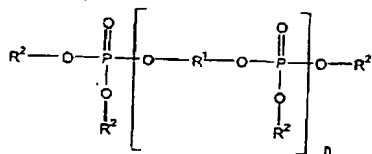
【請求項 2】 前記 R¹ が m-フェニレンであり、前記各 R² がフェニルであり、かつ n が 1 であることを特徴とする請求項 1 に記載の難燃化ポリエステル組成物。

【請求項 3】 ポリ (ブチレンテレフタレート) ポリマー組成物を難燃化するための方法であって、前記ポリマー組成物が、

(a) 補強成分を [(a) + (b)] に対して約 5 重量%～約 4 5 重量%と、

(b) ポリマー成分を [(a) + (b)] に対して約 9 5 重量%～約 5 5 重量%と、を含有してなり、前記ポリマー成分が約 6 5 重量%～約 4 5 重量%のポリ (ブチレンテレフタレート) を含有しており、かつ前記方法が、約 5 重量%～約 2 5 重量%の一般式 (I)

【化 2】



(I)

【式中、R¹ はアリーレン部分であり、各 R² は独立してアリールまたは置換アリールであり、n は 1～5 の整数である。】の芳香族ホスフェート・オリゴマーと、約 9 5 重量%～約 7 5 重量%のメラミンピロホスフェート

とから本質的に成る混合難燃剤 約 3 5 重量%～約 5 5 重量%を、前記ポリ (ブチレンテレフタレート) に混和する工程を含むことを特徴とする方法。

【請求項 4】 前記 R¹ が m-フェニレンであり、前記各 R² がフェニルであり、かつ n が 1 であることを特徴とする請求項 3 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、改善された難燃化 (flame retarded) ポリ (ブチレンテレフタレート) 組成物に関し、さらに詳細には、強化難燃剤ポリエステル組成物の製造における芳香族ホスフェート・オリゴマーと組合せたメラミンピロホスフェートの使用に関する。

【0002】

【従来の技術】熱可塑性樹脂は多くの用途において有用であるが、1つの欠点は、それらの中の幾つかが炎に曝されると燃焼したりドリップ (drip) したりする傾向があることである。ポリマー組成物の耐燃能力は種々の試験、例えばアンダーライターズ・ラボラトリーズ (Underwriter's Laboratories) の UL-94 試験により測定できる。燃焼およびドリッピングに対する耐性は難燃剤として作用する物質を添加することにより改善できる場合が多いが、その結果として、これらの物質は他の問題を引き起こす可能性がある。例えば、ハロゲン含有難燃剤は高温に曝すと毒煙を放出する可能性があり、特定の難燃剤 (flame retardant of choice) は、配合したポリマー組成物の、後続して行われる処理および/または物理的特性に悪影響を及ぼし得る。ポリ (ブチレンテレフタレート) (すなわち、PBT) では、新たな非ハロゲン含有難燃剤系が必要とされている。

【0003】欧州特許出願第 491,986 号および同第 685,518 号に記載されているように、PBT などのポリマー組成物における難燃剤として、レゾルシノールビスジフェニルホスフェート (RDP) のような芳香族ホスフェート・オリゴマーがそれぞれ種々の濃度で用いられてきた。

【0004】米国特許第 4,278,591 号および同第 5,618,865 号に記載されているように、メラミンピロホスフェート (MPP) も、PBT などのポリマーを難燃化するのに有用であることが知られている。しかし、強化ポリエステル組成物では、MPP を芳香族ホスフェート・オリゴマーと組合せて使用することにより改善された難燃特性がもたらされ、これらの特性は、入手可能な公表文献からは明らかになっていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従来の技術のように、難燃剤として MPP のみを含有するポリエステル組成物において、ポリエステル組成物を難燃化するのに十分な MPP を添加すると、高い溶融粘度および低い引張伸びを有するポリエステル組成物が得られる傾向がある。一

方、難燃剤として芳香族ホスフェート・オリゴマーのみを含有するポリエステル組成物においては、そのポリエステル組成物を難燃化するのに十分な芳香族ホスフェート・オリゴマーを添加すると、過剰なドリッピングを生じるポリエステル組成物が得られる傾向がある。

【0006】そこで、改善された難燃性を有しつつ、良好な熔融加工性のための比較的低い熔融粘度、および良好な物理的特性を有するポリエステル組成物を提供する。また、該ポリエステル組成物の製造方法を提供する。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、メラミンピロホスフェートを液状芳香族ホスフェート・オリゴマー（例えば、レゾルシノールビスジフェニルホスフェート）と組合せて用いて、PBTを含有する熱可塑性ポリマー組成物、特に強化PBT組成物に、使用の際に該組成物の機械的特性を損なうことなしに、改善された難燃性を付与することができる、という発見にある。

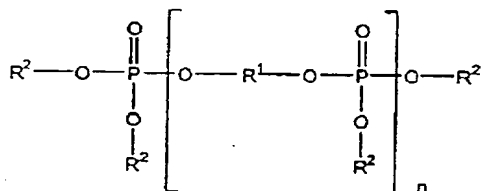
【0008】本発明は、難燃化ポリエステル組成物であって、(a)補強成分を〔(a)+(b)〕に対して約5重量%～約45重量%と、(b)ポリマー成分を

〔(a)+(b)〕に対して約95重量%～約55重量%と、を含有しており、該ポリマー成分(b)が、

(i)ポリ(ブチレンテレフタレート)を約65重量%～約45重量%、および(ii)約5重量%～約25重量%の一般式(1)

【0009】

【化3】



(I)

【0010】〔式中、R¹はアリーレン部分であり、各R²は独立してアリールまたは置換アリールであり、nは1～5の整数である。〕の芳香族ホスフェート・オリゴマーと、約95重量%～約75重量%のメラミンピロホスフェートとから本質的に成る混合難燃剤を該ポリマー成分に対して約35重量%～約55重量%を含有することを特徴とする上記難燃化組成物である。

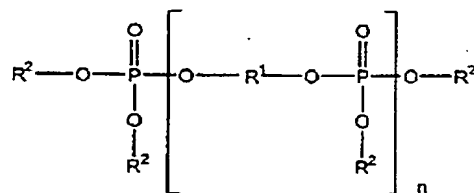
【0011】もう1つの実施態様によれば、本発明は、ポリ(ブチレンテレフタレート)ポリマー組成物を難燃化するための方法であって、該ポリマー組成物が、

(a)補強成分を〔(a)+(b)〕に対して約5重量%～約45重量%と、(b)ポリマー成分を〔(a)+(b)〕に対して約95重量%～約55重量%と、を

有してなり、該ポリマー成分が約65重量%～約45重量%のポリ(ブチレンテレフタレート)を含有しており、かつ該方法が、約5重量%～約25重量%の一般式(1)

【0012】

【化4】



(I)

【0013】〔式中、R¹はアリーレン部分であり、各R²は独立してアリールまたは置換アリールであり、nは1～5の整数である。〕の芳香族ホスフェート・オリゴマーと、約95重量%～約75重量%のメラミンピロホスフェートとから本質的に成る混合難燃剤 約35重量%～約55重量%を、該ポリ(ブチレンテレフタレート)に混和する工程を含むことを特徴とする上記方法である。

【0014】本発明の好ましい実施態様において、上記補強成分(reinforcing component)はガラス繊維およびカーボンブラックより選択され、特に好ましくはガラス繊維であり、上記芳香族ホスフェート・オリゴマーはレゾルシノールビスジフェニルホスフェートであり、そして上記ポリ(ブチレンテレフタレート)はホモポリマーである。

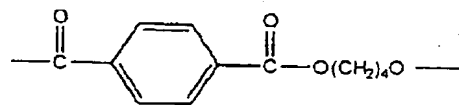
30 【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明についてより詳細に説明する。

【0016】本明細書中で用いられるポリ(ブチレンテレフタレート)およびPBTなる用語は、繰返し単位(II)：

【0017】

【化5】



(II)

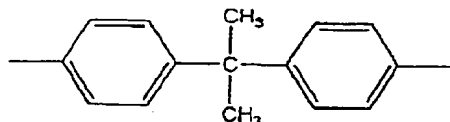
【0018】を有するポリマーを意味し、これは、他のポリエステル繰返し単位を最大10モル%まで含有可能であるが、好ましくは(II)のみを繰返し単位として含有する。すなわち、該繰返し単位(II)の既知のホモポリマーまたは該繰返し単位(II)と慣用のモノマーとのコポリマーである。

50 【0019】本明細書において用いられる芳香族ホスフ

ェート・オリゴマー (I) はアリーレン部分を含有する。アリーレン部分 (R¹) とは、その自由な原子価が芳香族環の炭素原子に対してのものであり、かつ他の基で置換されていてもよい二価の基を意味し、p-フェニレン、m-フェニレン、および

【0020】

【化6】



(III)

【0021】が挙げられる。好ましいR¹ はm-フェニレンおよび(III)であり、m-フェニレンがさらに好ましい。(I)においてn=1であることが好ましく、この場合、ホスフェート(I)の多くが実際にはnが1~5の混合物であると理解される。n=1である場合とは、(I)の約50重量%以上、好ましくは60重量%以上においてn=1であることを意味する。RDPの有用なグレードでは、5重量%以下のトリフェニルホスフェートが含まれ得る。最良の結果を得るためには、混合難燃剤が約10重量%~約20重量%の(I)を含有する。

【0022】アリールとは、自由な原子価が芳香族環の炭素原子に対してのものである一価の基を意味する。該アリール基は、ビフェニルの場合のように、共有結合により縮合または連結され得る1個以上の芳香族環を含有してもよい。全てのR² がフェニルであることが好ましい。置換アリールとは、1個以上の置換基(例えばアルキル)で置換され得るアリール基を意味する。各R² が(非置換)アリールであることも好ましい。本発明の好ましい実施態様では、芳香族ホスフェート・オリゴマーはレゾルシノールビス-ジフェニルホスフェートである。

【0023】本明細書中で用いられる場合、メラミンピロホスフェート(すなわち、MPP)なる用語は、公称の式(C₃H₃N₃O₃)、H、P、O₂により定義される化合物を意味する。MPPの市販のグレードは、異なる比率のリン対窒素有するか、および/または、他のリン含有アニオンが存在しているという観点から、実質的な不純物を含有する可能性がある。それでもやはり、相当するMPPの式を有する、またはMPPとして市販されている全ての物質が本発明の範囲内に含まれることが意図される。異なる供給元から入手可能なMPPのいくつかのグレードが、本発明の組成物において、難燃剤として異なる効力を有する可能性があることがわかった。本発明により満足する結果をもたらすための特定のグレードのMPPの最小有効量は、実施例に記載の手法に類似する以下の手法により容易に測定可能である。混合し

た難燃剤の濃度範囲ならびにその中に含まれる成分の割合には、異なる供給元からのMPPが異なる効力を有し得る、という点を考慮に入れる。最良の結果を得るためには、使用に選択されるMPPは、PBT中での易分散性のために、比較的微粉碎された形態とすべきである。

【0024】混合した難燃剤混合物は、成分(b)の約40~約50重量%であることが好ましい。

【0025】補強成分は、典型的には、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラス球、カーボン繊維、カーボンブラック、粘土、マイカ、タルク、TiO₂等からなる群から選ばれる。成形性ならびに使用に際しての所望の物理的特性について最良の結果が達成されるのは、補強成分が[(a)+(b)]の重量に対して10~30重量%の濃度のガラス繊維である場合である。

【0026】ポリマー組成物の物理的特性は補強成分の濃度により決定され、この濃度は、[(a)+(b)]の重量に対して約5~約45重量%、好ましくは約10~約30重量%の範囲とし得る。該組成物には、通常は少量(例えば、組成物総量の5重量%未満)の他の物質、例えば酸化防止剤、強化剤(tougheners)、滑剤等も存在可能である。補強剤(reinforcing agent)として、または他の機能(例えば着色の目的)のために、カーボンブラックのような幾つかの品目(items)を時々使用してもよい。典型的には、補強剤または補強成分は、該組成物中に、組成物総量の少なくとも5重量%で存在する。

【0027】本明細書に記載の改善された難燃化組成物は、慣用の可塑性樹脂混合装置(例えば、一軸または二軸スクリュウ押出機または混練機)にてPBT成分を他の成分と熔融混合することにより簡便に製造される。バラツキのない物理的特性を得るためには、ポリマー成分中での上記成分の均一な分散が重要であることはポリマー混合技術では周知である。難燃剤の効力には、部分的に、最終組成物中での該難燃剤の分散の均一性が影響を及ぼすと考えられる。したがって、用いる混合装置が、該組成物から成形される部品の難燃性の等級(rating)に影響を及ぼす可能性がある。したがって、二軸スクリュウ押出機は、その改善された混合能により一軸スクリュウ押出機よりも好ましく、より大きな二軸スクリュウ押出機であるほど良好な結果をもたらす。

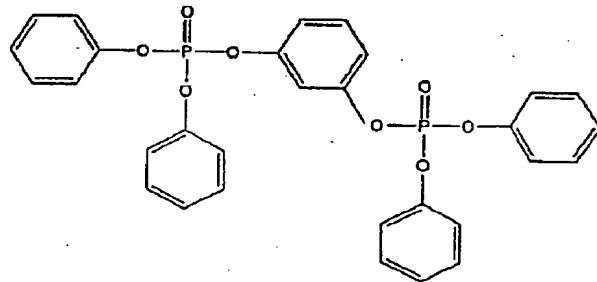
【0028】しかし、混合装置内でのポリマーおよび他の成分の「処理(working)」および加熱は、混合する材料の1つ以上の過剰加熱および分解を引き起こすような過酷なものであってはならない。最良の結果を得るためには、混合装置から押し出される組成物の熔融温度は、約305℃以下、好ましくは約295℃未満とすべきである。その理由は、高温では、成分(特に、MPP)の望ましくない分解が生じる可能性があるからである。

【0029】本新規組成物中の種々の成分の量の選択

は、該組成物が有用な部品 (parts) または形状に容易に加工可能であり、かつ相当に良好な物理的特性 (例えば、引張強度および引張伸び) を有し、さらに優れた難燃性も有するように行われる。難燃剤としてMPPのみを含有する組成物は、十分なMPPを添加して該組成物を例えば0.79mm (1/32インチ) 厚でのUL-94試験においてV-0の等級を達成できるように高度に耐燃性にした場合、非常に高い熔融粘度および低い引張伸びを有する傾向がある。高い熔融粘度では、例えば薄い断面を有する部品のような特定の部品は成形されなくなる。0.79mmの範囲の比較的薄い厚みでV-0の等級を有することは、非常に達成困難な場合が多い。したがって、難燃化組成物が0.79mmの厚みにおいてUL-94試験でのV-0の等級を有することは重大なことである。

【0030】(I)のような芳香族ホスフェート・オリゴマーがポリエステル組成物において単独の難燃剤として使用される場合、通常は良好な耐燃性を達成する実質量が必要とされるが、これらの量が該組成物に混和されると、過剰なドリッピングのために通常はUL-94試験においてV-0の等級に評価されないであろう。さらにまた、大量の(I)を含有する組成物は、一般に低い最高使用温度および低い引張強度を有する場合が多い。

【0031】しかし、本発明による充填PBT組成物中のMPPと(I)との選択された組合せにより、熔融粘度と耐燃性と最終的な物理的特性との商業的目的にとって良好なバランスを有する熱可塑性組成物が生ずる。*



(IV)

【0036】本発明の範囲に含まれる芳香族ホスフェート・オリゴマーのもう1つの例であるビスフェノールAビスジフェニルホスフェート (BDP) もまた、AKZO Nobel Chemicals, Inc., Dobbs Ferry, NY から入手※

* これらの組成物は、例えば電気部品または自動車部品のための成形用樹脂として有用である。高すぎるMPPの濃度の影響は、比較実施例A、BおよびCで実証し、一方、高すぎる(I)の濃度の影響は比較実施例Dで実証する。実施例および比較実施例では、該組成物中に存在する難燃剤の総レベルの影響についても実証している。

【0032】実施例において、熔融粘度は、Kayness Model 8052粘度計 (Kayness Corp., Morgantown, PA) を用いて250°Cおよび剪断速度1000/秒にて測定した。引張強度および伸びは、ASTM D638の方法により、0.32cm (1/8インチ) のサンプル厚を用いて測定した。UL-94試験は、提示されている厚みにおいて、アンダーライタース・ラボラトリーズの標準UL-94垂直燃焼試験に従って行った。

【0033】ペレット (ストランド状押出物から切断したもの; それぞれの実施例に混合および押出の条件が提示されている) を、6オンス (0.17kg) Van Dorn (Cleveland, OH) 射出成形機にて、260°C (全ての領域) のバレル温度プロフィールおよび100°Cの成形温度を用いて適当な部品に射出成形することにより、試験用サンプルを調製した。

【0034】実施例において、RDPは、AKZO Nobel Chemicals, Inc., Dobbs Ferry, NYより入手したFYROLFLX (登録商標) であり、公称の式(IV)を有していた。

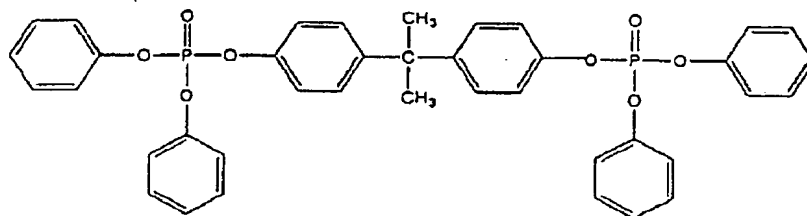
【0035】

【化7】

※でき、公称の式(V)を有していた。

【0037】

【化8】



(V)

【0038】MPPの供給元は以下のとおりであった。
 【0039】比較実施例AおよびBならびに実施例1～4：MEL-BAN（登録商標）1100、Matrixchem, Inc., Bondville, VT。

【0040】比較実施例CおよびDならびに実施例5および7：Aerogard（登録商標）MPP, CYTEC Industries, Inc., West Patterson, NJ。

【0041】実施例6：Albi（登録商標）MPP、Stanchem, Inc., East Berlin, CT。

【0042】

【実施例】実施例1～5および比較実施例A～D
 全ての実施例および比較実施例において、最終組成物は、20重量%のチョップトガラス繊維（PPG Industries社製、Pittsburgh, PA）を含有していた。

【0043】実施例1～4および比較実施例AおよびBの組成物は、直径5.1cm（2インチ）の一軸スクリュウ型Sterling押出機にて混合し、全ての成分は該押出機の後方から一緒に供給した。スクリュウは60rpmにてバレル温度260℃（全ての領域）で運転した。押*

* 出機から押し出される組成物の熔融温度は284℃～290℃の範囲とした。

【0044】実施例5ならびに比較実施例CおよびDの組成物は、二軸同時回転型（co-rotating）スクリュウの構成を有する40mmのWerner & Pfleidererにて混合した。該スクリュウは300rpmで運転し、バレルの温度プロファイルは260℃（全ての領域）とした。押出機から押し出される組成物の熔融温度は281℃～312℃の範囲とした。材料は、以下のようにして該押出機に供給した。すなわち、PBTは後方で、チョップトガラス繊維およびMPPは熔融領域の後で、そしてRDPはダイの直前部で射出した。

【0045】製造された組成物の特性を表1および2に示す。MPPの%およびRDPの%は、製造された組成物全体の重量に対する量を示す。UL-94の結果は5本の棒の総燃焼時間（秒）として示し、その後にUL-94の等級を示す。

【0046】

【表1】

実施例番号	A	B	1	2	3	4
MPPの%	37	42	40	37	34	29
RDPの%	—	—	2	5	5	5
粘度、250℃ (Pa. s)	534	662	462	402	341	310
引張強度 (MPa)	76.5	71.7	76.5	78.6	86.9	93.1
伸び (%)	1.22	0.94	1.29	1.81	2.27	2.67
UL-94 1/16 インチ	148、—	10、v-0	3、v-0	3、v-0	15、v-0	170、—
UL-94 1/32 インチ	—	49、v-2	39、v-2	15、v-0	60、—	—

【0047】

※ ※【表2】

実施例番号	C	5	D
MPPの%	38.0	31.3	28.0
RDPの%	—	6.7	10.0
粘度、250℃ (Pa.s)	384	217	161
引張強度 (MPa)	107	93.1	79.3
伸び (%)	1.82	2.61	3.05
UL-94 1/16 インチ	15、V-0	14、V-0	11、V-0
UL-94 1/32 インチ	44、V-1	24、V-0	78、V-2 ^a

^a 発炎ドリップのため、失敗。

【0048】実施例6および7

実施例6は、RDPの代わりにBDPを用い、かつMPPおよびBDPの量を提示のようにした以外は、実施例5と同様にして行った。熔融温度は300℃であった。詳細を表3に示す。BDPの%は、製造された組成物全

体の重量に対する量を示す。

【0049】実施例7は、30mm Werner and Pfleiderer二軸スクリュウ押出機を用い、かつ熔融温度を306℃とした以外は、実施例5と同様にして行った。本組成物には、さらに（組成物総量の）0.8重量%のカー

ボンブラックも存在させた。詳細を表3に示す。

【0050】

【表3】

実施例番号	6	7
MPPの%	33.0	33.0
RDPの%	—	7.0
BDPの%	7.0	—
粘度、250℃ (Pa.s)	259	—
引張強度 (MPa)	88.2	78.6
伸び (%)	2.5	2.1
UL94 1/16 インチ	12、V-0	2、V-0
UL94 1/32 インチ	32、V-0	5、V-0

【0051】

【発明の効果】上述よりわかるように、本発明によって、MPPと式(I)の芳香族ホスフェート・オリゴマーとの特定の割合における混合難燃剤を用いることにより、改善され優れた難燃性を有しつつ、さらに、易加工性のための良好な溶融燃度および良好な最終的な物理的特性（例えば、引張強度および引張伸び）を有するポリ（ブチレンテレフタレート）組成物が得られる。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.